

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

09.02.04

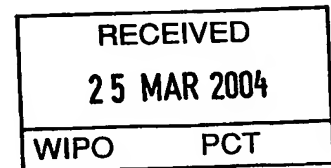
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 3 月 2 5 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 8 3 5 8 8
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 0 8 3 5 8 8]

出 願 人 積 水 化 学 工 業 株 式 有 限 公 司
Applicant(s):

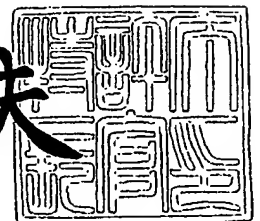


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 3 月 1 2 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 03P00323

【提出日】 平成15年 3月25日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01B 5/16

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府三島郡島本町百山 2-1 積水化学工業株式会社
内

【氏名】 渡部 功治

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府三島郡島本町百山 2-1 積水化学工業株式会社
内

【氏名】 鈴木 卓夫

【特許出願人】

【識別番号】 000002174

【氏名又は名称】 積水化学工業株式会社

【代表者】 大久保 尚武

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005083

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 接着性エポキシ樹脂組成物及び接着性エポキシ樹脂シート及びこれを用いた導電接続材料

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 熱可塑性樹脂または熱硬化性樹脂あるいは熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂とが混合された混合樹脂、(B) ナフタレン型エポキシ樹脂、(C) ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂が混合された、エポキシ樹脂を主成分とする混合樹脂中に(D) 樹脂コアのガラス転移温度が20℃以下であり樹脂シェルのガラス転移温度が40℃以上であるコアシェル構造のゴム粒子が含有されていることを特徴とする接着性エポキシ樹脂組成物。

【請求項2】 平均粒径3μm以上の無機フィラーを含有しないことを特徴とする請求項1記載の接着性エポキシ樹脂組成物。

【請求項3】 110℃の水で溶出成分を抽出した際に抽出水が示すpHが、5以上8.5未満であることを特徴とする請求項1または2記載の接着性エポキシ樹脂組成物。

【請求項4】 シート形状に加工された請求項1、2および3のいずれか一項に記載の接着性エポキシ樹脂組成物であることを特徴とする接着性エポキシ樹脂シート。

【請求項5】 昇温速度45℃/minで接着性エポキシ樹脂シートを昇温したときにあらわれる貯蔵弾性率G'が少なくとも10³Paを超えることを特徴とする接着性エポキシ樹脂シート。

【請求項6】 請求項4または5記載の接着性エポキシ樹脂シート中に導電性微粒子が配置されてなる接着性のシートであり、少なくとも導電性微粒子の一部が接着性エポキシ樹脂シートより露出していることを特徴とする導電接続シート。

【請求項7】 請求項4または5記載の接着性エポキシ樹脂シート中にシート厚みよりも小さい導電性粒子が埋設されていることを特徴とする導電接続シート。

【請求項8】 電子部品のバンプ状の突起電極と、他方の電極が請求項4、5、6および7項のいずれか一項に記載の接着性エポキシ樹脂シートにより電極間が導通された状態で接合されていることを特徴とする電子部品接合体。

【請求項 9】 請求項 1、2、3、4、5、6 および 7 項のいずれか一項に記載の樹脂組成物、接着性エポキシ樹脂シート又は導電接続シートをもちいて、少なくとも一方はセラミックス基板、樹脂基板、シリコン基板、化合物半導体基板、ガラス基板から選ばれる回路基板を接着してなることを特徴とする電子部品接合体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、高い接着信頼性を有する接着性エポキシ樹脂組成物、及び接着性エポキシ樹脂シート、及びこれを用いた導電接続材料に関する。

【0002】

【従来の技術】

【特許文献 1】

特開平 10-803047 号公報

【0003】

近年の半導体装置に対する小型高性能化の要求に対して、様々な封止用接着剤が開発されてきている。これらの接着剤のトレンドとして、非常に高い信頼性が求められてきており、これを確保するために、硬化収縮が少なく、高い接着力を有し、なおかつ種類が豊富にあり、配合設計が容易なエポキシ樹脂が最も良く用いられている。エポキシ樹脂には一般に液状のエポキシ樹脂が作業性の観点から用いられることが多く、たとえばビスフェノール A, F 型のエポキシ樹脂が一般によく用いられてきている。しかし、この汎用のエポキシ樹脂系接着剤では現在の非常に高い信頼性に対する要求には対応できなくなっており、新たなエポキシ樹脂が開発されてきている。

【0004】

現在電子材料用接着剤として求められる具体的な信頼性に対する要求性能としては、耐熱性、耐湿性、耐冷熱サイクル性能、耐ハンダリフロー性能などがあり、この中で、耐湿性、耐ハンダリフロー性能については、硬化した接着剤の吸水率が低いことが必ず必要とされてきている。すなわち、吸水率が大きいことによっ

て、接着界面に水が侵入しやすく、界面の接着力を低下させるおそれがあった。また、吸水量が大きいと、200～250℃に達する半田リフロー温度によって水分が急激に気化して電子部品が破壊されるおそれがあった。

【0005】

一方、冷熱サイクル性能は一般的には線膨張係数を小さくするために無機フィラーを多量に充填している。これは無機フィラーが有機フィラーよりも遥かに線膨張係数が小さいことに由来している。しかし、線膨張率は低減されるものの、接着剤の弾性率を上げてしまうため弾性率の上昇により硬化した接着剤が応力緩和しづらくなるため無機フィラーによって耐冷熱サイクル性能を向上させるには限界があった。また、接着剤を接着シートとして用いる場合では充填されている無機フィラーが硬化前の接着シートの強度を落としてしまったり、ビア孔を必要とする基板に用いようとした際にレーザーによる加工を難しくしたり、精度の高いビア孔を形成することが難しいといった問題点があった。

【0006】

また、冷熱サイクル性能は、発生する応力の低減させるために、ゴムポリマーを添加することも一般的に行われている。（例えば、特許文献1に記載されている）しかし、冷熱サイクル性能は向上するものの、耐熱性を低下させるという犠牲をはらって応力緩和を達させているため高い耐湿・耐熱性能と冷熱サイクル性能を両立させることは困難であった。すなわち、冷熱サイクル試験を高いレベルで達成するためには、冷熱サイクル時に発生する応力を緩和する必要がある。これらの応力緩和効果のために、一般的にエポキシ樹脂に対して、カルボン酸もしくはグリシジル変性ポリオレフィン、官能基を有するジエン系ゴムポリマー（通称CTBN、ATBN等）、ニトリルゴム、末端反応基シリコーン、アクリルゴム、スチレン系エラストマーなどを相溶あるいは相分離させるように混合していた。しかし、マトリックス樹脂となるエポキシ樹脂と相溶してしまった場合には、大幅に耐熱性を落とし、高温時の高い接着力も示ことができなくなる。また、仮に相分離構造をとった場合でも、そのゴム成分とエポキシ樹脂の界面が若干相溶することにより耐熱性は低下する傾向にあった。また、温度変化に対して相分離構造は必ずしも安定ではなかった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

したがって、本発明は上記問題点に鑑み、耐熱性と耐湿性がともに高く、冷熱サイクル性能にも優れる接着性エポキシ樹脂組成物を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】

上記問題を解決するために、請求項1記載の発明は、(A) 熱可塑性樹脂または熱硬化性樹脂あるいは熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂とが混合された混合樹脂、(B) ナフタレン型エポキシ樹脂、(C) ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂が混合された、エポキシ樹脂を主成分とする混合樹脂中に (D) 樹脂コアのガラス転移温度が20℃以下であり樹脂シェルのガラス転移温度が40℃以上であるコアシェル構造のゴム粒子が含有されていることを特徴とする接着性エポキシ樹脂組成物である。

請求項2に記載の発明は、平均粒径 $3\mu\text{m}$ 以上の無機フィラーを含有しない請求項1に記載の接着性エポキシ樹脂組成物である。

請求項3に記載の発明は、110℃の水で溶出成分を抽出した際に抽出水が示すpHが、5以上8.5未満であることを特徴とする請求項1または2記載の接着性エポキシ樹脂組成物である。

請求項4に記載の発明は、シート形状に加工された請求項1～3記載の接着性エポキシ樹脂組成物であることを特徴とする接着性エポキシ樹脂シートである。
請求項5に記載の発明は、昇温速度45℃/minで接着性エポキシ樹脂シートを昇温したときにあらわれる貯蔵弾性率 G' が少なくとも 10^3Pa を超えることを特徴とする接着性エポキシ樹脂シートである。

請求項6に記載の発明は、請求項4または5記載の接着性エポキシ樹脂シート中に導電性微粒子が配置されてなる接着性のシートであり、少なくとも導電性微粒子の一部が接着性エポキシ樹脂シートより露出していることを特徴とする導電接続シートである

請求項7記載の発明は、請求項4または5記載の接着性エポキシ樹脂シート中にシート厚みよりも小さい導電性粒子が埋設されていることを特徴とする導電接

続シートある。

請求項8記載の発明は、電子部品のバンプ状の突起電極と、他方の電極が請求項4～7記載の接着性エポキシ樹脂シートにより電極間が導通された状態で接合されていることを特徴とする電子部品接合体である。

請求項9記載の発明は、請求項1～7記載の接着性エポキシ樹脂組成物、接着性エポキシ樹脂シート又は導電接続シートをもちいて、少なくとも一方はセラミックス基板、樹脂基板、シリコン基板、化合物半導体基板、ガラス基板から選ばれる回路基板を接着してなることを特徴とする電子部品接合体である。

【0009】

以下、本発明を更に詳細に説明する。

樹脂組成物は、(A) 熱可塑性ポリマーまたは熱硬化性ポリマーのどちらか一方もしくは混合物、(B) ナフタレン型エポキシ樹脂、(C) ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、(D) コア部分のガラス転移温度が20℃以下でありシェル部分のガラス転移温度が40℃以上で有ることを特徴とするコアシェル構造をもつゴム粒子をふくむことを特徴とするものである。

【0010】

(A) 熱可塑性ポリマーまたは熱硬化性ポリマーのどちらか一方もしくは混合物としては特に限定されないが、例えば、アクリル樹脂、フェノール樹脂、アミノ樹脂、エチレン-酢酸ビニル樹脂、ブチラール樹脂、スチレン-ブタジエンブロック共重合体、ポリエステル樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、アルキド樹脂、ポリイミド樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ビニルアセタール樹脂、スチレン樹脂等の樹脂が挙げられる。本発明の接着性エポキシ樹脂組成物がペースト状で接着剤として使用される際には、これらのポリマーは増粘剤として振る舞い、とくに特にポリマーのガラス転移温度が限定されるものではないが、シート形状を有する際には比較的高いガラス転移温度を有する高分子量重合体であることが好ましい。

【0011】

本発明の接着性エポキシ樹脂組成物を接着剤として用いる場合は、接着剤の粘度が極端に高くならなければ上記樹脂の分子量は特に限定されない。一方、例え

ば、セパレーターフィルム上にシート形状に成形して用いる接着性樹脂シートとして用いる場合は、上記樹脂の分子量は、重量平均分子量が1万以上であることが好ましく、10万以上であることがより好ましい。重量平均分子量が1万未満の場合、得られる樹脂シート上での凝集力が低下し、樹脂シート上に塗布した糊や塗料等の塗工物をはじきやすくなってしまう。また、セパレーターを剥がした時に糊の凝集破壊が起きてしまう。

【0012】

これらのポリマーはエポキシと反応する官能基を持つことが好ましく、これを持つことによって、より樹脂硬化物の耐熱性を高めることができる。たとえばアミノ基、ウレタン基、イミド基、水酸基、カルボキシル基、グリシジル基などがあげられる。

なお、アミノ基、カルボキシル基等は、110℃程度に加熱すると反応してしまうため溶剤キャスト法によりシート状に成形すると成形時に半硬化状態（いわゆるBステージ状態）になってしまう。これにより接着性樹脂シートが被着体やや密着しにくくなり耐湿接着性を低下させる恐れがある。

したがって、接着性樹脂シートとして用いる場合は、110℃程度に加熱すると反応しないグリシジル基、水酸基とすることが好ましい。グリシジル基や水酸基は溶剤キャスト法における乾燥温度より高く熱硬化型接着剤として取り扱われる150～230℃程度の加熱温度でエポキシ基と反応する。具体的には、ブチラール樹脂、グリシジル基含有アクリル樹脂などがあげられる。

また、1つのポリマーあたりに存在するエポキシ基と反応する官能基の存在当量は1万以下で有ることが好ましく、さらに1000以下であることが好ましい。これにより、硬化した接着剤に架橋密度の高いネットワークを形成することができる。なお、エポキシ基と反応する官能基の存在当量は、ポリマーの平均分子量を1つのポリマーに存在するエポキシ基と反応する官能基の総数で割った値である。

【0013】

(B) ナフタレン型エポキシ樹脂

ナフタレン型エポキシ樹脂の一つの成分としては室温で液状のナフタレン型エポ

キシ樹脂が用いられる。なお、ナフタレン型エポキシ樹脂とは、グリシジル基を有するナフタレン骨格からなる熱硬化性エポキシ樹脂である。ナフタレン型エポキシ樹脂が剛直なナフタレン骨格を有していることによって、硬化後の樹脂シートが高温高湿下において高い形状保持性を得、すなわち高い耐湿接着性を示すことができる。

接着剤として用いる場合は、粘度が低い方が好ましい。また、接着性樹脂シートとして使用する場合も、ナフタレン型エポキシ樹脂は、通常異性体を含むために、融点が室温以下となっているので、高い耐熱性を有する (A) ポリマーを可塑化することができ、室温で柔軟性を向上させ、硬化前の樹脂シートを割れにくくすることができる。また、硬化速度も速い。

【0014】

室温で液状のナフタレン型エポキシ樹脂としては、例えば、1-グリシジルナフタレン、2-グリシジルナフタレン、1, 2-ジグリシジルナフタレン、1, 5-ジグリシジルナフタレン、1, 6-ジグリシジルナフタレン、1, 7-ジグリシジルナフタレン、2, 7-ジグリシジルナフタレン、トリグリシジルナフタレン、1, 2, 5, 6-テトラグリシジルナフタレン等が挙げられる。

【0015】

(C) ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂

さらに、本発明の接着性エポキシ樹脂組成物には、ナフタレン型エポキシ樹脂と共に、疎水性のエポキシ樹脂成分であるジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂が含まれている。この組成物は、疎水化され、硬化した接着剤の吸水率も低くブレッシャークッカー試験等に代表される高温高湿下でも高い疎水性を発揮する。

また、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂は、重合度が低いか又は軟化点が低いことが好ましい。重合度又は軟化点が低いことによって、接着剤として用いる場合は流動性を高めることができ、接着性樹脂シートとして用いる場合は、硬化前の接着性樹脂シートに適度な柔軟性を与える保つことができる。

【0016】

また、上記ナフタレン型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエンエポキシ樹脂に含まれるエポキシ基の数は、1分子あたり平均1個以上であることが好ましく、

1分子あたり平均2個以上であることが更に好ましい。ここで、1分子あたりのエポキシ基の数は、エポキシ樹脂中のエポキシ基の総数をエポキシ樹脂分子の総数で除算して求めることができる。また、本発明の接着性エポキシ樹脂組成物には、耐熱性、耐湿性を損なわない範囲で、さらに他のエポキシ化合物やエポキシ樹脂を添加してもよい。

【0017】

(D) ゴム成分

本発明では、コアシェル構造のゴム粒子を用いる。これにより、マトリックス樹脂であるエポキシ樹脂に対してゴム成分の安定的な相分離構造を形成させることができる。なお、柔軟で応力を緩和しやすく凝集が起きにくいことから、室温以下のガラス転移温度を示す樹脂コアと非粘着性の樹脂シェルから構成されたコアシェル構造であることが好ましい。

【0018】

コアシェル構造のゴム粒子は2層以上の複層構造の粒子であればよい。最外殻の樹脂シェルはガラス転移点が40℃以上のポリマーであることが好ましい。これにより粒子同士の融着を防ぎ、分散不良を解消することができる。この樹脂シェル部はエポキシと非相溶もしくは、若干の架橋によるゲル化がなされて、溶解しない構造になっていることが好ましい。なおかつ樹脂コアは、ガラス転移温度が20℃以下のポリマーであることが好ましい。これにより、十分な応力緩和性を示すことができるようになる。

【0019】

このゴム粒子の樹脂成分としては特に限定されるものではないが、樹脂のガラス転移温度の設計範囲が広いことから通常アクリル樹脂が好適に用いられる。

また、シェル部分にはエポキシ基と反応性の官能基を有していてもよい。官能基として、カルボキシル基、アミノ基、等室温でエポキシと反応してしまうものについては、樹脂シートが硬化前の段階からゲル化する可能性があるが、濡れ性の低下による耐湿熱接着性の低下はそれほど問題になるレベルではないので使用することができる。しかし、この濡れ性の低下が起きないシートであることがより好ましく、官能基としては水酸基、およびグリシジル基を有することがより望

ましい。

【0020】

ゴム粒子の粒径は $30\mu\text{m}$ 以下で有ることが好ましく、これ以上の粒径の際には十分な応力緩和効果が得られないことがある。またペースト状にした際には間隙への流動性が劣ることがある。シート形状の際にも薄膜に成形できない等の不具合が生じてくる。

【0021】

これらコアシェル型ゴム粒子として具体的な製品名として挙げられるものに、パラクロンRP-101, RP-103, RP-412（根上工業株式会社）、スタフィロイドIM-101, IM-203, IM-301, IM-401, IM-601, AC-3355, AC-3816, AC-3832, AC-4030, AC-3364（ガンツ化成）、ゼオンF351（ゼオン化成）、メタブレンC-223A, C-323A, C-303A, C-215A, C-201A, C-202, C-102, C-140A, C-132, E-901, W-450A, W-300A, w-341, S-2001, SRK200, SX-006, SX-005（三菱レーヨン）、またゴム粒子を分散させたエポキシとしてエポセットBPA-828、BPF-807（日本触媒）などが挙げられ、これらのうち1種以上のものを添加して使用することができる。

【0022】

（硬化剤）

上記エポキシ樹脂を硬化させる硬化剤として、特に限定されるものではないが、トリアルキルテトラヒドロ無水フタル酸等の酸無水物硬化剤、フェノール系硬化剤、アミン系硬化剤、ジシアンジアミド等の潜在性硬化剤、カチオン系触媒型硬化剤が挙げられる。これらの硬化剤は、本発明の目的を達成する上で支障の無い範囲であれば特に制限なく用いることができる。好ましくは室温で液状の硬化剤、もしくは多官能であり等量的に添加量が少なくてよいジシアンジアミドのような潜在性硬化剤が挙げられる。これによって硬化前には室温で柔軟なシートがえられ、ハンドリングがしやすいものとなる。したがって固体であり等量的に添加量の多くなるフェノール系硬化剤は、シート自体の硬化前のガラス転移温度がかなり上昇してしまい、初期に割れの発生するハンドリングしにくいシートがえられ、あまり好ましくない。

【0023】

室温で液状の硬化剤として代表的なものとして酸無水物系硬化剤が挙げられる。この酸無水物としてメチルテトラヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸が一般的には良く用いられているが、これらの酸無水物は耐水性があまりよくなく、好ましくない。好ましくは、樹脂組成としてかなり疎水化の施されたメチルナジック酸無水物、トリアルキルテトラヒドロ無水フタル酸が用いられる。

【0024】

また、硬化剤とともに硬化促進剤を添加することによって硬化速度を調整することが好ましい。硬化促進剤として、イミダゾール、3級アミン等があげられる。

これらのうち、硬化速度、硬化物の物性等から反応系の制御しやすいイミダゾール硬化促進剤を用いることが好ましい。このイミダゾール促進剤としては特に限定されるものではないが、反応速度、貯蔵安定性の観点からイミダゾールの1位をシアノエチル基で保護した1-シアノエチル2-フェニルイミダゾールや、イソシアヌル酸で塩基性を保護した商品名2MA-OK（四国化成工業）などが挙げられる。

【0025】

酸無水物とイミダゾール硬化促進剤を組み合わせる場合は、エポキシ基に対する酸無水物を理論的に必要な等量以下とすることが好ましい。すなわち、酸無水物が必要以上に過剰であると硬化した接着剤は水分により塩素イオンを溶出しやすくなるおそれがある。例えば、硬化した接着剤を熱水で溶出成分を抽出した時に抽出水のpHが4～5程度まで低くなり、エポキシ樹脂から引き抜かれた塩素イオンが多量に溶出してしまう。

【0026】

また、アミン系硬化剤を使用する場合も、エポキシ基に対する酸無水物を理論的に必要な等量以下とすることが好ましい。必要以上に過剰であると硬化した接着剤は水分により塩素イオンを溶出しやすくなるおそれがある。例えば、硬化した接着剤を熱水で溶出成分を抽出した時に抽出水のpHが塩基性となるためやはりエポキシ樹脂から塩素引き抜き反応が起こり、塩素イオンが多量に溶出してし

まう。

【0027】

(その他の添加物)

本発明における樹脂組成物には、必要に応じて、pH調整剤、密着性向上剤、フィラー、イオン補足剤、補強剤、粘度調整剤、揺変剤、安定剤、酸化防止剤、着色剤、脱水剤、難燃剤、帯電防止剤、発泡剤、防カビ剤等の添加剤が添加されてもよい。これらの添加物は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0028】

密着性向上剤としては、例えば、シランカップリング剤、チタンカップリング剤、アルミニウムカップリング剤等の公知の密着性向上剤が挙げられる。

シランカップリング剤としては、例えば、アミノシランカップリング剤、エポキシシランカップリング剤、ウレイドシランカップリング剤、イソシアネートシランカップリング剤、ビニルシランカップリング剤、アクリルシランカップリング剤、イソシアネートシランカップリング剤、ケチミンシランカップリング剤等が挙げられるが、硬化速度やエポキシ樹脂との親和性の観点から、アミノシランカップリング剤が好適に用いられる。

【0029】

フィラーとしては、純度や線膨張率の観点から、例えば、シリカ、ガラス繊維、アルミナ微粒子等の無機物や、低分子量の有機物等、公知の充填剤が挙げられる。

フィラーの平均粒径は、 $3\mu\text{m}$ 以下が好ましい。フィラーの平均粒径が $3\mu\text{m}$ 以上であると、レーザー加工時の貫通孔の真円度がおち、フィラーによって、穴の加工表面の平滑性が失われる。

【0030】

上記充填剤として好適に用いられるのは4塩化ケイ素を酸素と水素で燃焼して得られるフェームドシリカが挙げられる。このシリカは粒径が $10\sim 20\text{nm}$ であり、また表面には水酸基が多く存在しているので、有機基で疎水化したものがさらに好ましい。これによりシリカ自体の吸水量も小さくなり、かつ樹脂中に配合した

際にも疎水化を図ることができる。このヒュームドシリカは、樹脂の増粘効果も高く、これは樹脂を溶剤キャストしてシート作成する際のはじきの防止、また、高温で樹脂を加熱加圧して接着させるときの、樹脂溶融粘度の調整によるボイドの発生の抑制に大きな効果をしめす。

【0031】

上記その他の添加剤の添加量としては他樹脂組成物に対して20重量部以下であることが好ましく、これ以上であるときには硬化前のシートの強度が弱くなるなどの不具合が生じてくる。

【0032】

また、塩素イオンの発生を抑えるために接着剤のpHを調整する目的で、シリカ等の酸性フィラー炭酸カルシウムなどのアルカリ性フィラーを添加してもよい。

【0033】

さらに、イオン不純物を低下させるために、イオン補足剤を添加しても良い。イオン補足剤として挙げられるものとしてアルミノケイ酸塩、含水酸化チタン、含水酸化ビスマス、リン酸ジルコニウム、リン酸チタン、ハイドロタルサイト、モリブドリン酸アンモニウム、ヘキサシアノ亜鉛、有機系イオン交換樹脂等が挙げられ、これらの中で物性に大きな影響を与えない範囲で添加することができる。また最近高温での特性が優れるイオン捕捉剤としてIXEシリーズ（東亜合成）が商品化されており、これらも好適に用いることができる。通常の添加部数は10部以下であり、これ以上添加すると極端に硬化速度が落ちることがある。

【0034】

（接着性エポキシ樹脂シート特性、および導電粒子の特性）

本発明の接着性エポキシ樹脂組成物の使用される形態としては特にペースト状、シート形状で有ることに限定されないが、ここではハンドリング性に優れたシート形状にした際の特性、それからこれを導通材料として使用したときに用いる導電粒子について詳細にしめす。

接着性エポキシ樹脂シートは、硬化前における $\tan \delta$ のピーク温度が、 -20°C ～ 40°C の範囲であり、好ましくは $0\sim 35^{\circ}\text{C}$ の範囲であることが望ましい。

ここで $\tan \delta$ とは動的粘弾性測定（測定周波数 10Hz, 昇温速度 3℃/min）によって求められる力学的損失正接で表される値である。これによって、接着性エポキシ樹脂シートは、室温領域で柔軟かつ取り扱い性にすぐれ、なおかつ室温での粘着性を有することによって、シートとして熱プレスすることなく、被着体同士を室温領域で貼り合わせ、なおかつ、熱オープン等で後養生することによって高い接着信頼性を得ることができる。すなわち粘着性のシートによって貼り合わせ、位置決め仮固定することができ、なおかつ後で熱をかけることによって接着性をしめし、粘接着シートとして十分な信頼性を示すことができるものである。

【0035】

また、この接着性エポキシ樹脂シートは導電接続用途としても好適に用いることができる。接着性エポキシ樹脂シート中に導電性微粒子が配置されて、導電接続シートとされる。例えば上記接着性エポキシ樹脂シートに貫通孔をあけ、この中に導電性微粒子を配置する際には、粒子を保持するためのシステムが必要になる。この際に樹脂自体に粘着性が付与されている場合にはこの貫通孔の周囲の粘着性によって、微粒子に対する粘着性を発揮することができ、室温領域付近で高い微粒子の保持性を得ることができる。ここで、「硬化前」とは、所定の温度以上に加熱されることによって接着性エポキシ樹脂シートが熱硬化する前の状態をいい、「硬化後」とは、接着性エポキシ樹脂シートが熱硬化した後の状態をいう。

なお、本発明における接着性エポキシ樹脂シートは、一般に、20～230℃の温度範囲で熱硬化する。

【0036】

このとき硬化前の $\tan \delta$ のピーク温度が-20℃未満であると接着性エポキシ樹脂シート上の凝集力が低下するために、セパレーターから剥がれ難くなったり、導電性微粒子を埋設するための穴を加工した後、その穴に樹脂が流れ込んで穴が埋まってしまったりしてしまう。また、 $\tan \delta$ のピーク温度が40℃を超えると室温での微粒子に対する粘着性が低下し、微粒子を保持することが困難になってしまう。

【0037】

また、接着性エポキシ樹脂シートは、硬化後における $\tan \delta$ のピーク温度は

120℃以上であり、好ましくは160℃以上である。これによって、高温時の硬化樹脂の軟化を防ぐことができるため、高温時において高い接着信頼性、また導通材料として使用した場合には高い接続信頼性を有することができる。硬化後樹脂の $\tan \delta$ のピーク温度が120℃未満であるとプレッシャークッカー試験等に代表される高温高湿下の環境下では硬化した接着性エポキシ樹脂シートが軟化し、接続信頼性が低下してしまう。

【0038】

接着性エポキシ樹脂シートは、硬化後の室温での線膨張係数が10～200 ppm/℃であることが好ましく、20～150 ppm/℃であることがより好ましく、30～100 ppm/℃であることが更に好ましい。線膨張係数が10 ppm/℃未満であると、導電性微粒子との線膨張の差が大きくなりやすくなるため、得られた導電接続シートに熱サイクル等がかかった場合、導電性微粒子の線膨張に追従することができず、高い接続安定性を維持することが困難となる場合がある。一方、線膨張率が200 ppm/℃を超えると、熱サイクル等がかかった際に対向する電極間が広がりすぎ、導電性微粒子が電極から離れて接続不良の原因になることがある。

【0039】

接着性エポキシ樹脂シートの厚さは、導電性微粒子の平均粒径の1/2～2倍であることが好ましく、2/3～1.5倍であることがより好ましく、3/4～1.3倍であることが更に好ましく、0.8～1.2倍であることが特に好ましく、0.9～1.1倍であると著しい効果が得られるため、最も好ましい。

接着性エポキシ樹脂シートの厚さが導電性微粒子の平均粒径の1/2倍未満であると、接着性エポキシ樹脂シートが電極基板を支持することが困難になる。一方、接着性エポキシ樹脂シートの厚さが導電性微粒子の平均粒径の2倍を超えると、導電性微粒子が電極に届かず接続不良の原因となることがある。特に、素子及び基板の電極上にバンプがあるような場合、接着性エポキシ樹脂シートの厚さは導電性微粒子の平均粒径の1倍以上であることが好ましく、逆に電極上にバンプがない場合には1倍以下であることが好ましい。

【0040】

接着性エポキシ樹脂シートには、導電性微粒子を埋設するための貫通穴が設けられているのが好ましい。貫通穴を設ける位置としては特に限定されず、接続対象である基板やチップに従い適宜選択されればよく、導電接続すべき対向する基板の電極と同じ位置に任意に設けることができる。

なお、接着性エポキシ樹脂シートに貫通穴を設ける場合、貫通穴は、平均穴径、穴径のアスペクト比及び穴径のCV値が、後述するそれぞれ所定の範囲内であることが好ましい。

【0041】

貫通穴の平均穴径は、導電性微粒子の平均粒径の $1/2 \sim 2$ 倍であることが好ましく、 $2/3 \sim 1.3$ 倍であることがより好ましく、 $4/5 \sim 1.2$ 倍であることが更に好ましく、 $0.9 \sim 1.1$ 倍であることが特に好ましく、 $0.95 \sim 1.05$ 倍であることが最も好ましい。貫通穴の平均穴径は、導電性微粒子の平均粒径の $1/2$ 倍未満であったり2倍を超えたりすると、埋設された導電性微粒子が貫通穴からズレ易くなる。

【0042】

貫通穴の穴径のアスペクト比は2未満であることが好ましく、1.5以下であることがより好ましく、1.3以下であることが更に好ましく、1.1以下であることが特に好ましい。

なお、貫通穴の穴径のアスペクト比とは、穴径の平均長径を平均短径で割った値である。アスペクト比が2以上であると、埋設された導電性微粒子が貫通穴からズレ易くなる。

【0043】

貫通穴の穴径のCV値は10%以下であることが好ましく、5%以下がより好ましく、2%以下であることが更に好ましく、1%以下であると著しい効果が得られるため、特に好ましい。なお、貫通穴の穴径のCV値は、 $(\sigma/D_n) \times 100\%$ (σ は穴径の標準偏差を表し、 D_n は平均穴径を表す) で表される値である。

穴径のCV値が10%を超えると、穴径が不揃いとなり、埋設した導電性微粒子が接着性エポキシ樹脂シートの貫通穴からズレ易くなる。

【0044】

本発明の導電接続シートは、接着性エポキシ樹脂シートの任意の位置に多数の導電性微粒子が埋設され、少なくとも導電性微粒子の一部が接着性エポキシ樹脂シートから露出しているものである。このため、導電接続シートは、微細な対向する電極を接続するに際し、隣接する電極間のリークがなく、接続信頼性の高い電氣的接続を短時間で容易に行うことができる。

【0045】

なお、導電性微粒子が埋設される位置は、1つの導電性微粒子が接着性エポキシ樹脂シートの片面のみに露出するように埋設されている場合に限られず、接着性エポキシ樹脂シートの両面に露出するように埋設されていてもよい。また、導電性微粒子は、接着性エポキシ樹脂シートの両面にそれぞれ設けられていてもよい。

【0046】

導電性微粒子は、接着性エポキシ樹脂シートに設けられた貫通穴に埋設されていることが好ましい。導電性微粒子を埋設する方法としては、導電性微粒子に対して貫通穴を通して吸引する方法や、貫通穴上で導電性微粒子を押圧する方法等が挙げられる。

また、接着性エポキシ樹脂シートに貫通穴が設けられていない場合、接着性エポキシ樹脂シートの上で導電性微粒子を押圧することによって埋設してもよい。このとき、接着性エポキシ樹脂シートの粘着性によって導電性微粒子が安定に保持された状態で埋設される。なお、接着性エポキシ樹脂シートの粘着性が弱い場合、接着性エポキシ樹脂シートが硬化しない程度の加熱をすることによって粘着性を高めてもよい。

また、埋設された導電性微粒子は、接着性エポキシ樹脂シートの内部に重心があることが好ましい。これによって、安定した状態で埋設することができる。

【0047】

本発明で用いられる導電性微粒子は導電性を有していれば特に限定されないが、例えば、金属、カーボン等の導電性無機物や導電性高分子からなるもの、樹脂からなる高分子量重合体、非導電性無機物、非導電性化合物等の最外層にメッキ

処理等の方法によって導電被覆膜を設けたもの、又は、導電性無機物や導電性高分子の最外層に導電被覆膜を設けたもの等が挙げられる。これらのうち、適度な弾性や柔軟性、回復性を有する球状のものが得やすいという点から、高分子量重合体からなるコアの表面に導電被覆膜が形成されたものが好ましい。

【0048】

導電被覆膜としては金属からなるものが好ましい。金属としては特に限定されないが、ニッケル、金、銀、アルミニウム、銅、ハンダ、錫を含むものが挙げられる。この導電被覆膜は、電極との接触抵抗、導電性及び酸化劣化しないという点から最外層に金を用いたものが好ましい。また、導電被覆膜には、複層化のためのバリア層やコアと金属との密着性を向上するためにニッケル層を有していることが好ましい。

【0049】

導電被覆膜の厚さは、十分な導通と剥がれない程度の皮膜強度が得られれば特に限定されないが、 $0.4\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $1\mu\text{m}$ であることが更に好ましく、 $2\mu\text{m}$ 以上では著しく効果が高まる。また、導電被覆膜の厚さは、コアの特性が失われない程度であれば特に限定されないが、導電性微粒子の直径の $1/5$ 以下であることが好ましい。

【0050】

導電性微粒子のコアとなる高分子量重合体としては特に限定されず、例えば、フェノール樹脂、アミノ樹脂、アクリル樹脂、エチレン-酢酸ビニル樹脂、スチレン-ブタジエンブロック共重合体、ポリエステル樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、アルキド樹脂、ポリイミド樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂等の熱可塑性樹脂；硬化性樹脂、架橋樹脂、有機無機ハイブリッド重合体等が挙げられる。これらのうち、耐熱性の点から架橋樹脂が好ましい。また、必要に応じて充填物を含んでいてもよい。

【0051】

また、導電性微粒子は、平均粒径、粒径のアスペクト比、粒径のCV値、抵抗値、圧縮回復率、線膨張係数及びK値が、後述するそれぞれ所定の範囲内であることが好ましい。

【0052】

導電性微粒子の平均粒径は $10 \sim 800 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $15 \sim 300 \mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $20 \sim 150 \mu\text{m}$ であることが更に好ましく、 $40 \sim 80 \mu\text{m}$ であることが特に好ましい。

平均粒径が $10 \mu\text{m}$ 未満であると、電極や基板の平滑性の精度の問題から導電性微粒子が電極と接触せず導通不良を発生する恐れがある。また、平均粒径が $800 \mu\text{m}$ を超えると、微細間隔の電極に対応できずに隣接電極をショートさせてしまう恐れがある。

なお、導電性微粒子の平均粒径は、任意の100個の導電性微粒子を顕微鏡で観察することにより得られたものである。

【0053】

導電性微粒子の粒径のアスペクト比は、1.3未満であることが好ましく、1.1未満であることがより好ましく、1.05未満であると著しく効果が高まる。

粒径のアスペクト比が1.3以上であると、微粒子が不揃いとなるため、短径部分が電極に届かずに接続不良を起こしてしまう恐れがある。

なお、粒径のアスペクト比は導電性微粒子の平均長径を平均短径で割った値である。

製造法にもよるが、一般に導電性微粒子は粒径アスペクト比が高いものが多いので、本発明で用いる導電性微粒子は、変形可能な状態で表面張力を利用する等の方法で球形化処理をして球状にされたものであることが好ましい。

【0054】

導電性微粒子の粒径のCV値は、5%以下であることが好ましく、2%以下であることがより好ましく、1%以下であると著しく効果が高まる。

粒径のCV値が5%を超えると、粒径が不揃いとなるため、小さい微粒子が電極に届かずに接続不良を起こしてしまう恐れがある。

なお、粒径のCV値は、 $(\sigma^2/Dn^2) \times 100\%$ (σ^2 は粒径の標準偏差を表し、 Dn^2 は数平均粒径を表す) で表される。

通常の導電性微粒子は粒径のCV値が大きいため、本発明で用いる導電性微粒

子は分級等により粒径を揃える必要がある。特に $200\mu\text{m}$ 以下の微粒子は精度良く分級することが困難なため、篩や気流分級、湿式分級等を組み合わせて分級することが好ましい。

【0055】

導電性微粒子の抵抗値は、平均粒径の 10% を圧縮したとき、 1Ω 以下であることが好ましく、 0.3Ω 以下であることがより好ましく、 0.05Ω 以下であることが更に好ましく、 0.01Ω 以下電流駆動型の素子でも高い信頼性を保ったまま対応が可能になる等著しく効果が高まるので特に好ましい。

導電性微粒子の抵抗値が 1Ω を超えると、十分な電流値を確保することが困難になったり、高い電圧に耐えることが困難になるため、素子が正常に作動しなくなる場合がある。

【0056】

導電性微粒子の圧縮回復率は、5% 以上であることが好ましく、20% 以上であることがより好ましく、50% 以上であることが更に好ましく、80% 以上では特に著しい効果が得られる。

なお、導電性微粒子の圧縮回復率は、 20°C 、10% の圧縮変形状態における形状回復率であり、特表平 6-503180 号公報に準拠して、微小圧縮試験器（島津製作所社製、PCT-200）を用い、ダイヤモンド製の直径 $50\mu\text{m}$ の円柱平滑端面で、架橋重合体微粒子を圧縮速度 $0.28\text{mN}/\text{sec}$ 、原点荷重値 1.0mN 、反転荷重値 10mN の条件で圧縮し、反転の点までの変位差の比を % で表した値である。

圧縮回復率が 5% 未満であると、衝撃等により対向する電極間が瞬間的に広がった際それに追従することができず、瞬間的に電氣的接続が不安定になる恐れがある。

【0057】

導電性微粒子の線膨張係数は、 $10\sim 200\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$ であることが好ましく、 $20\sim 150\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$ であることがより好ましく、 $30\sim 100\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$ であることが更に好ましい。

なお、導電性微粒子の線膨張係数は公知の方法によって測定することができる

室温での線膨張係数が $10 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 未満であると、導電性微粒子は、シートとの線膨張の差が大きいために、熱サイクル等がかかった際シートの伸びに追従することが困難となり、電氣的接続が不安定になる恐れがある。また、室温での線膨張係数が $200 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ を超えると、シートが基板と粘着されている場合には、熱サイクル等がかかった際に電極間が広がりすぎて、その粘着部分が破壊されて電極の接続部に応力が集中するため、導通不良等を起こす恐れがある。

【0058】

導電性微粒子のK値は、 $400 \sim 15000 \text{ N/mm}^2$ であることが好ましく、 $1000 \sim 10000 \text{ N/mm}^2$ であることがより好ましく、 $2000 \sim 8000 \text{ N/mm}^2$ であることが更に好ましく、 $3000 \sim 6000 \text{ N/mm}^2$ であることが特に好ましい。

なお、導電性微粒子のK値は、 $(3/\sqrt{2}) \cdot F \cdot S^{-3/2} \cdot R^{-1/2}$ の式(単位は N/mm^2)で表され、球体の硬さを普遍的かつ定量的に表す値である。具体的には、導電性微粒子を、特表平6-503180号公報に準拠して微小圧縮試験器(島津製作所社製、PCT-200)を用いてダイヤモンド製の直径 $50 \mu\text{m}$ の円柱の平滑端面で、圧縮硬度 0.27 g/秒 、最大試験荷重 10 g で圧縮して算出される値である。なお、Fは 20°C 、 10% 圧縮変形における荷重値(N)、Sは圧縮変位(mm)、Rは半径(mm)を示す。K値が 400 N/mm^2 未満であると、対向する電極に導電性微粒子が充分食い込むことができないため、電極表面が酸化されている場合等に導通がとれなかったり接触抵抗が大きく導通信頼性が低下したりすることがある。一方、K値が 15000 N/mm^2 を超えると、対向電極で挟み込んだ際に電極に局部的に過度の圧力がかかり素子が破壊されたり、粒径の大きな導電性微粒子のみにより電極間のギャップが決まってしまう粒径の小さい導電性微粒子が電極に届かず接続不良の原因となったりすることがある。

【0059】

(用途)

本発明の接着性エポキシ樹脂組成物は、接着性エポキシ樹脂シート、導電接続

シートに加工され、電子材料の固定等に好適に使用される。また、ワニスの状態のものは、スピンコートなどの塗布方法によって、シリコンウエハー等に薄膜形成されて接着剤として使用される。

【0060】

また、シート形状に成形して、微粒子を配置した導電接続シートとした場合の用途は特に限定されないが、例えば、液晶ディスプレイ、パーソナルコンピュータ、携帯通信機器等のエレクトロニクス製品において、半導体素子等の小型の部品を基板に電氣的に接続したり、基板同士を電氣的に接続する方法のうち、微細な電極を対向させて接続する際等に好適に使用される。また、ガラス回路基板の製造過程において、自動車のライト部分等のガラス表面に導通回路を設ける方法のうち、ガラス表面と導通回路の電極面を対向させて接続する際に好適に使用される。電子部品接合体とすることができる。

【0061】

また、本発明の接着性エポキシ樹脂組成物は、単層の基板に対しても使用することができ、粒子を上下導通材として複数の層からなる基板に対しても使用することができる。

【0062】

本発明の導電接続シートは、特にベアチップの接合用として好適に用いられる。

通常、ベアチップを接合する際にフリップチップを用いる場合にはバンプが必要となるが、本発明の導電接続シートを用いた場合、導電性微粒子がバンプの役目を果たすので、バンプを使用せずに接続することが可能となる。このため、バンプ作製における煩雑な工程を省くことができるという大きなメリットがある。

【0063】

また、導電性微粒子が上述したような好ましいK値やCV値等を有するものである場合は、アルミニウム電極等の酸化されやすい電極であっても、その酸化膜を破って接続することができる。

【0064】

本発明の導電接続シートと上記基板、バンプ無しのチップとの接続方法として

は、例えば、以下のような方法が挙げられる。表面に電極が形成された基板又はチップの上に、導電性微粒子が電極の位置にくるように本発明の導電接続シートを載せ、もう一方の電極面を有する基板又はチップを電極の位置が合うように置く。この状態で加熱又は加圧等によって導電接続シートを介して接続する。

なお、加熱又は加圧には、ヒーターが付いた圧着機やボンディングマシーン等が好適に用いられる。

【0065】

(ボンディング条件)

このボンディング条件として、導通が確実に行われてから、すなわち電極と導電性微粒子が確実に接触してから、温度をかけることが好ましい。これを怠ると電極と導電性微粒子が触れていない状態で、熱により樹脂が流動し、ひとつには電極と導電性微粒子間に樹脂が流れ込み接続不良になることが挙げられる。二つ目に導電性粒子を押さえる力が存在しないので、樹脂の流動とともに、導電性微粒子が電極の位置から移動してしまい、確実な導通が取れなくなるためである。具体的にはまず、温度をかけない状態で、高圧で加圧し、電極同士が触れ合ったことを抵抗値をモニターしながら確認し、この後圧力を粒子割れが存在しない領域まで下げてから加熱することによって、粒子が電極との摩擦力で樹脂の流れによって移動することなく、また、電極と導電性微粒子の間に樹脂が噛みこむことなく、高い確度で接続をとることができる。

したがって圧力条件としては高圧から低圧への二段階のプロファイルとなる。

【0066】

(ボイドレス実装)

また、このときセラミックスヒーターにて一気に昇温するさいに、樹脂中もしくは接着界面に空孔(ボイド)ができることがある。これは高温時(200℃程度)に生じてくる揮発分が発泡し、密着不良を引き起こすものである。これを防ぐためには樹脂中の揮発分自体を抑制する方法がある。しかし、被着体として有機基板を用いた際にはいくら樹脂中の揮発分量をへらしても被着体からの揮発分(水分)が発泡の原因となってしまうことがある。このことから、熱をかけた際の接着性樹脂の弾性率を有る一定の弾性率以上に保つことによってこの発泡現象自体を押さ

えることを考えた。

【0067】

この考え方としては、一般に用いられているBステージ化（半硬化）という手法がある。これにより樹脂の流動性をおさえ、かつ発泡も押さえることができるというものである。しかし、これは本質的に間隙への樹脂流動が起きにくく、ひいては接着性、とくに界面に水の偏在しやすい耐湿接着性に悪影響を及ぼす。したがってBステージ化の手法はトータルのバランス性能として考えたときにあまり好ましい方法ではない。

【0068】

もう一つは流動性をそれほど損なわず、樹脂の弾性率をある程度以上に押さえるという手法である。これには、微小な無機フィラー、一般に増粘効果として用いられる、微粉（粒径が $1\mu\text{m}$ 以下、ナノオーダー）のシリカ等が好適に用いられる。特に今回この流動性をBステージ化という手法を用いることなく、弾性率を高めることによって、ボイドの発生を押さえることができることがわかっている。上記は導電性粒子が、シートの任意の位置に定点配置してなる導電性樹脂シートの説明であるが、これは導電性粒子がシート中に埋設してなる導電性樹脂シートであっても、同様の方法で導通材料用途として用いることができる。

【0069】

また、本発明の接着性エポキシ樹脂組成物はシート形状で使ったとき、バンブツのシリコンチップと電極を持つ電子材料との接合の際には、この間に適正な厚みをもつシートを介在させることによって、シリコンチップと、電極つき電子材料との導通を、導電性微粒子なしにとることができる。

【0070】

本発明の導電接続シートを用いて接続してなる導電接続構造体は、シートの接続端面から水分等の浸入による不具合が発生しないようシートの周囲が封止されていてもよい。封止に用いられる封止材としては特に限定されず、例えば、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、フェノール樹脂、ポリイミド樹脂、又は無機材料等が好適に用いられる。

【0071】

(実施例)

以下に実施例を掲げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明は以下の実施例のみに限定されるものではない。

【0072】

以下発明の接着性エポキシ樹脂組成物をシートとして作成し、なおかつ導電粒子を配置させ導通材として使用した際について詳細に説明する。

【0073】

(実施例1)

樹脂組成物の調製

下記の化合物を、溶媒である酢酸エチルに溶解させ、ホモディスペー型攪拌機を用いて攪拌速度 3000 rpm で均一に攪拌して樹脂組成物の酢酸エチル溶液を調製した。なお、酢酸エチルは、下記の化合物の合計が 40 重量% となるように調整した。

- ・エポキシ基含有アクリル樹脂（エポキシ等量 340、重量平均分子量 20 万、「マーブルーフ G-2050M」、日本油脂社製） 10 重量部
- ・ナフタレン型エポキシ樹脂 45 重量部
- ・ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂 45 重量部
- ・トリアルキルテトラヒドロ無水フタル酸 50 重量部
- ・1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール 4 重量部
- ・アミノシランカップリング剤 2 重量部
- ・表面疎水化ヒュームドシリカ（レオロシール MT-10 トクヤマ製） 4 重量部
- ・シェルに水酸基有するコアシェル型アクリルゴム粒子 コアシェル構造のゴム粒子（スタフィロイド AC-4030 ガンツ化成製、コア部主成分ブチルアクリレート $T_g < -40^\circ\text{C}$ 、シェル部主成分ポリメチルメタクリレート $T_g > 60^\circ\text{C}$ ） 5 重量部

【0074】

樹脂シートの作製

得られた樹脂組成物の酢酸エチル溶液を、表面に離型処理が施された厚さ 50 μm のポリエチレンテレフタレート（PET）シートの面上に、乾燥後の厚さが

42 μm となるようにバーコーターを用いて一面に塗工した。その後、110℃で樹脂組成物を3分間乾燥させた。この樹脂組成物が塗工されたPETシートを2枚作成し、それぞれのPETシート上の樹脂組成物が向き合うように80℃でラミネート加工を施して樹脂シートを得た。樹脂シートは、2枚のPETシートの間に樹脂組成物が挟まれた状態となっている。

【0075】

導電性微粒子の作製

シード重合によって得られたビニルベンゼンとスチレンとの共重合高分子微粒子に対して、無電解メッキによって表面に0.2 μm のニッケルメッキ層を設け、更にその上に電解メッキによって2.3 μm の金メッキ層を設けた。更にこの共重合高分子微粒子を分級することによって導電性微粒子を得た。この導電性微粒子は、平均粒径105 μm 、アスペクト比(粒径の長径/粒径の短径)1.03、粒径のCV値1%、圧縮回復率60%、室温での線膨張率50 ppm/℃、抵抗値0.01 Ω 、K値4000 N/mm²であった。

【0076】

導電性微粒子の埋設

長さ2 cm、幅2 cmの上記樹脂シートに対して、ICチップの電極の位置と合うようにCO₂レーザーを用いて、1 cm角あたり172ピンの電極端子を形成するために表面120 μm 、裏面85 μm のテーパ状の貫通穴を複数列に配列するようにあけた。この列の間隔は約4 mm、各列の各貫通穴は200 μm のピッチで並んでおり、それぞれの貫通穴は、穴径のCV値2%、アスペクト比(穴の長径/穴の短径)1.04となっている。

【0077】

この樹脂シートの裏側に対して、全ての貫通穴を覆い、なおかつ漏れがないように直径8 mmの吸い口を当て、-50 kPaの真空度で吸引を行いながら樹脂シートの表側にある導電性微粒子の吸着を数秒間行った。この際、吸い口には樹脂シートの支持用に目開き50 μm の鋼製メッシュを備え付け、更に除電を行いながら樹脂シートの貫通穴以外に導電性微粒子が吸着しないように吸引を行った。導電性微粒子の吸引によって、樹脂シートの各貫通穴には導電性微粒子が1つ

ずつ過不足なく埋設された後、吸引を停止して導電接続シートを得た。

なお、吸引後、念のため表面を柔軟なブラシを用いて異物の除去を行った。また、この段階での導電接続シートは未硬化の状態になっている。

【0078】

(実施例2)

実施例1で用いた1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾールを6重量部、ゴム粒子をシェルにカルボキシル基を有するアクリルコアシェルゴム粒子（ゼオンF351 日本ゼオン製、コア部主成分ブチルアクリレート $T_g < -40^\circ\text{C}$ 、シェル部主成分ポリメチルメタクリレート $T_g 110^\circ\text{C}$ ）10重量部を用いたこと以外は実施例1と同様にして試験片を得た。

【0079】

(比較例1)

実施例1で用いたアクリルコアシェルゴム粒子を用いないこと以外は実施例1と同様にし、試験片を得た。

【0080】

(比較例2)

エポキシ基含有アクリルゴムポリマー（Nippol AR-42W 日本ゼオン社製）5重量部を他の樹脂と十分に混練、コアシェル型ゴム粒子を添加しなかったこと以外は実施例1と同様にし、試験片を得た。

【0081】

(比較例3)

実施例1で用いた1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾールを6重量部、無機フィラーとして表面シランカップリング剤処理シリカ（FCT-5 イズミテック社製）100重量部を用い、ヒュームドシリカ、コアシェル型ゴム粒子を添加しなかったこと以外は実施例1と同様にして試験片を得た。

【0082】

(比較例4)

実施例1で用いたイミダゾールを2-エチル-4-メチルイミダゾール 6重量部、トリアルキルテトラヒドロ無水フタル酸58重量部にし、コアシェル型ゴム粒子を

添加しなかったこと以外は実施例1と同様にして試験片を得た。

【0083】

(比較例5)

実施例1で用いた硬化剤をジシアンジアミド5重量部、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾールを1.5重量にし、ヒュームドシリカ、コアシェル型ゴム粒子を添加しなかったこと以外は実施例1と同様にして試験片を得た。

【0084】

(レーザー加工性能)

炭酸ガスレーザーを用いて上下PETセパレーター付きのシートサンプルに対して円形の穴加工を施した。このときシート穴形状を顕微鏡で確認し、穴形状、貫通孔平滑性を良好なものは○、穴形状が崩れているときには×の判定を下した。

【0085】

(抽出水 pH、塩素イオン不純物量測定)

上記樹脂シートを170℃のオープン中で30分間加熱養生し、このシートを約1gはかりとり、これを細かく裁断した後ガラス試験寒中に入れた。さらに蒸留水を10g添加し、このガラス管をバーナーで封管し、これを110℃のオープン中で時々振りながら12時間加熱抽出を行った。抽出水は、pHメーターを用いてpHを測定する。また、イオンクロマトグラフィーを用いて塩素イオン抽出量を求め、これを樹脂に対する割合に換算しなおして、この濃度をppmで示した。

【0086】

(樹脂の弾性率の最低値、およびボイドの発生)

上記樹脂シートを熱ラミネーターで重ね合わせて約600 μ mの厚みにする。これを25℃から昇温速度45℃/minで200℃まで昇温、周波数100rad/secでせん断時の弾性率G'を測定した。このとき樹脂の溶融と硬化が同時に起こっており、このときの最低の値を示すG'を読み取った。

ボイドの発生はガラスエポキシ基板とシリコンチップ(1cm角)をシートを挟み込んで200℃で30秒間熱プレスして接着させ、このときのボイドの発生を超音波剥離探傷装置をもちいて測定した。

【0087】

(プレッシャークッカー試験 (PCT) 環境下における接続信頼性の測定)

上述の実施例で得られた導電接続シートを、デージーチェーンに配線された 172 ピンのガラスエポキシからなる電極基板の上に、電極の位置と導電性微粒子の位置が合うように載せて貼りつけた。なお、上述の実施例で得られた導電接続シートは、200 μ m ピッチで導電性微粒子が埋設されている。

圧着後、導電接続シートを介して 190℃ 15 秒、230℃ 15 秒の順に加熱を行って 1 cm 角のシリコン基板と電極基板とを接合し、このあと 125℃ で 1 時間養生することによって接続構造体を得た。

この接続構造体に対して、室温で全ての電極が高い接続抵抗安定性を有することを確認した後、接続構造体をプレッシャークッカー試験環境下 (120℃、相対湿度 85%) に移し、プレッシャークッカー試験環境下での接続構造体の接続抵抗値が 10% 変化するまでの時間を測定した。

【0088】

(冷熱サイクル試験 (TCT) 環境下における接続信頼性の測定)

上記 PCT 試験のときと同様の方法で接続接合体を作成し、これを冷熱サイクル試験機 (-40℃ \leftrightarrow 125℃ 10 分間づつ) かけて、適宜とりだして抵抗値の変化を見る。接続抵抗値が 10% 以上変化するサイクル数を測定した。

【0089】

表 1 にそれぞれの実施例、比較例における測定結果を示す。

【0090】

【表 1】

	配合物	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
ポリマー	アクリル樹脂	—	—	—	—	—	—	10
	エポキシ含有アクリル樹脂	10	10	10	10	10	10	—
エポキシ	ナフタレン型エポキシ樹脂	45	45	45	45	45	45	45
	シクロヘキサン型エポキシ樹脂	45	45	45	45	45	45	45
硬化剤	ジブチルアミン	—	—	—	—	—	—	5
	トリメチルシリルトリメチル無水アルコール	60	50	50	50	50	58	—
硬化促進剤	2-エチル-4-メチルイソブチル	—	—	—	—	—	6	—
	1-ナフチル-2-フェニルイソブチル	4	6	4	4	6	—	1.5
密着性付与剤	アジウロカアゾソグゲリ	2	2	2	2	2	2	2
無機充填剤	球状シリカ(平均粒径5 μ m)	—	—	—	—	100	—	—
	表面疎水化ヒュムトシリカ(平均粒径4 μ m)	4	4	4	4	—	4	—
応力緩和性付与剤	水酸基含有コアシェル型アクリルゴム粒子	5	—	—	—	—	—	—
	カルボキシル基含有コアシェル型アクリルゴム粒子	—	10	—	—	—	—	—
	エポキシ含有アクリルゴム粒子	—	—	—	5	—	—	—
性能	レーザー加工性能	○	○	○	○	×	○	○
	抽出水pH	7.2	7.9	8	7.8	7.4	4.7	9.1
	抽出塩素イオン不純物 / ppm	3	5	3	19	6	146	173
	溶融時の最低貯蔵弾性率G' / Pa	3×10^3	5×10^3	—	—	5×10^2	—	—
	ボイドの発生の有無	無	無	無	無	有	無	無
	POT透過 / h	>400	350	>400	<200	<100	—	—
	TOT透過 / マイクロ	>1000	>1000	400	>1000	>1000	—	—

【0091】

表1からわかるように比較例1に対してコアシェル型ゴム粒子を含む実施例1、2はプレッシャークッカー時の耐湿性能をほぼ維持しながら冷熱サイクル性能が上がっていることがわかる。また比較例2（エポキシ含有アクリルゴムポリマー添加）、比較例3（無機フィラー添加）においても冷熱サイクル性能は改善されるが、耐湿性能が低下することがわかる。

また、比較例3よりレーザー加工性能は一般に使われるような無機フィラーでは落ちることがわかる。

ボイドの発生は溶融時の最低貯蔵弾性率G'が $>10^3$ となっている実施例1、2について良好であることがわかる。

塩素イオン不純物量においてはpHが4.7である比較例4、pHが9.1である比較例5のような中性領域から外れたものはイオン不純物量が100ppmを越え、耐イオンマイグレーション性を考えたときには良くないことが容易に予測される。

【0092】

また次に、本発明の組成物をペースト状態の接着剤として使用した際の詳細について記す。

【0093】

(実施例3)

- ・エポキシ基含有アクリル樹脂（エポキシ等量515、重量平均分子量1万、「プレナーCP-30」、日本油脂社製） 5重量部
- ・ナフタレン型エポキシ樹脂 85重量部
- ・ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂 10重量部
- ・グアニジン化合物 5重量部
- ・1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール 1重量部
- ・アミノシランカップリング剤 2重量部
- ・シェルに水酸基を有するコアシェル型アクリルゴム粒子（スタフィロイドAC-4030 ガンツ化成製、コア部主成分ブチルアクリレート $T_g < -40^{\circ}\text{C}$ 、シェル部主成分ポリメチルメタクリレート $T_g > 60^{\circ}\text{C}$ ） 5重量部

【0094】

(実施例4)

- ・エポキシ基含有アクリル樹脂（エポキシ等量515、重量平均分子量1万、「プレナーCP-30」、日本油脂社製） 5重量部
- ・ナフタレン型エポキシ樹脂 70重量部
- ・ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂 25重量部
- ・グアニジン化合物 5重量部
- ・1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール 1重量部
- ・アミノシランカップリング剤 2重量部
- ・シェルに水酸基を有するコアシェル型アクリルゴム粒子（スタフィロイドAC-4030 ガンツ化成製、コア部主成分ブチルアクリレート $T_g < -40^{\circ}\text{C}$ 、シェル部主成分ポリメチルメタクリレート $T_g > 60^{\circ}\text{C}$ ） 5重量部

【0095】

(比較例6)

実施例3のアクリルゴム粒子を用いず、両末端エポキシ基シリコンオイル（KF-

105 信越化学) を10phr添加した以外は同じ組成でペーストを作成した。

【0096】

(接着力の測定)

上記ペーストをFR-4のガラス基板上に塗布し、この上にSiO₂膜が表面に形成されている1cm角のシリコンチップを静かに乗せ、これを完全に密着させる。さらにこれを170℃のオープン中で30分養生した。さらに耐湿熱試験として上記プレッシャークッカー試験(PCT)を行い12h経った後に取り出す。また、冷熱サイクル試験(TCT)についても-45℃～125℃のサイクルを100サイクル行い、この後にサンプルを取り出す。これら常態、PCT後、TCT後の接合体について、ジグを上下に取り付け、5mm/minの速度で平面引張りをおこない、破断したときの強度について記録する。実施例3、4および比較例6について測定した結果を表2に示す。

【0097】

【表2】

		実施例3	実施例4	比較例6
ポリマー	エポキシ含有アクリル樹脂(Mw1万 エポキシ等量515)	5	5	5
エポキシ	ナフタレン型エポキシ樹脂	85	70	85
	ジメチルベンジジン型エポキシ樹脂	10	25	10
硬化剤	クアニジン化合物	5	5	5
硬化促進剤	1-シアノエチル-2-フェニルイソチアゾール	1	1	1
密着性付与剤	アミノラカフリンガ剤	2	2	2
応力緩和性付与剤	カルボキシル基含有コアシェル型アクリルゴム粒子	5	5	—
	末端エポキシ変性シリコンオイル	—	—	10
性能	20℃接着力 (kgf/cm ²)	>100	>100	85
	TCT100サイクル後接着力	>100	>100	75
	PCT12h後接着力 (kgf/cm ²)	>100	>100	4

【0098】

上記により、コアシェル型のゴム粒子を用いることによって高い接着強度と接合信頼性を得ることができる。

【0099】

【発明の効果】本発明の接着性エポキシ樹脂組成物をペーストとして使用した際には高い接着信頼性を得ることができる。またシート化した場合は導電性微粒子を配置することによって導通材として使用した際にも、高い耐湿熱性、耐冷熱サイクル性を示すことができる。当然、導通信頼性が確保されているので、接着信頼性が非常に高いことは自明である。また、従来これら高信頼性を達成するためには無機フィラーの高充填が必須であることが一般的に認識されていたが、無機フィラーの高充填することなく、非常に高い信頼性を得ることができる。

また、平均粒径 $3\mu\text{m}$ 以上の無機フィラーを用いない際には、シートのレーザー加工性にも優れており、基板材料等に用いられても問題が無い。

【0100】

さらに、硬化物の抽出水 pH を 5~8.5 の中性領域に保つことによって、塩素イオン不純物の抽出量も大きく減らすことができる。エポキシ硬化物中に遊離している塩素イオンの量が減り、イオンマイグレーション等の問題を生じることの無いものになる。接続信頼性が高い。

これら接着性エポキシ樹脂組成物をシート形状にすることによって接着剤として取り扱いやすくしたものである。高温接着時の樹脂溶融した際の G' を 10^3Pa 以上に規定することで接着界面にボイドを生じることが無い接着性エポキシ樹脂シート、導電接続シートとなる。

【書類名】 要約書**【要約】****【課題】**

耐熱性と耐湿性がともに高く、冷熱サイクル性能にも優れる接着性エポキシ樹脂組成物を提供することである。

【解決手段】

A) 熱可塑性樹脂または熱硬化性樹脂あるいは熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂とが混合された混合樹脂、(B) ナフタレン型エポキシ樹脂、(C) ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂が混合された、エポキシ樹脂を主成分とする混合樹脂中に (D) 樹脂コアのガラス転移温度が20℃以下であり樹脂シェルのガラス転移温度が40℃以上であるコアシェル構造のゴム粒子が含有されていることを特徴とする接着性エポキシ樹脂組成物である。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 0 8 3 5 8 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 2 1 7 4]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 9 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市北区西天満 2 丁目 4 番 4 号

氏 名

積水化学工業株式会社